

椰壳活性炭对含硫废水的吸附特性研究

罗冰^{1,2}, 彭同江¹, 孙红娟¹, 田嫚², 尹自豪²

1. 西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点试验室, 四川 绵阳 621010;
2. 西南科技大学 城市学院, 四川 绵阳 621000

中图分类号: X751 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)01-0020-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.01.003

摘要 利用椰壳活性炭(CSCC)对铜尾矿氧化焙烧释放的 SO_x 被收集形成的含硫废水进行静态吸附。研究了CSCC对 SO_4^{2-} 的吸附处理性能, 计算了 SO_4^{2-} 的吸附效率, 探讨了CSCC的最优使用量、温度、吸附的时间和最优pH值。结果表明: 活性炭的最优使用量为2.5 g, 最优吸附温度为70℃, 最优吸附的时间为3 h, 最优pH值为7, 吸附效率达到96.19%。该研究为CSCC处理含硫废水的实际应用和研究提供了一定的技术参考和依据, 对含硫废水的无害化处理和排放有一定的借鉴意义。

关键词 椰壳活性炭; 吸附; 铜矿尾矿; 含硫废水

引言

含硫废水来自于石油、制药、石化、制革、燃料、天然气等行业^[1]。在我国工业废水排放中, 其排放占据了很大部分。含硫废水含 SO_4^{2-} 、 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} 等多种物质, 且硫酸盐能被硫酸盐还原菌还原成硫化氢, 释放恶臭气体, 严重危害了生态环境和人体健康^[2]。因此, 无论是从经济效益、人体健康、还是环境保护的角度出发, 去寻求一种高效简单的去除水体中硫化物污染的方法显得十分重要。

目前, 针对废水中的含硫化合物, 其处理方法包括碱液吸收法、真空抽提法、气提法、酸化吸收法、生物法、吸附法、液膜法^[3-9]。其中, 活性炭由于存在稳定的吸附性质、高耐磨的强度、迅速的吸附速度、高空气净化度、使用寿命长等各种实用性能和优点而被广泛作为吸附剂应用于水体中各类污染物的去除。利用回收的废弃椰壳加工成CSCC吸附材料, 可应用于环境保护、空气净化、脱色除味、溶剂回收、催化剂载体等诸多应用领域^[10-12], 实现废弃物的资源化利用。刘玉德^[13]以CSCC为催化剂载体, 在最佳条件3:1液固比, 65%磷酸质量浓度, 2.5 h活化时间, 600℃活化温度下, 曝气处理模拟印染废水, 水样脱色率分别达到99.96%。谭增强^[14]利用化学浸渍法改性后的CSCC,

在140℃~180℃成功脱汞。李成龙^[15]利用CSCC吸附处理了漂白废水。邓志华^[16]利用CSCC吸附了 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 等几种重金属离子。然而, CSCC吸附废水中含硫化合物的研究鲜有报道。

里伍铜尾矿富含磁黄铁矿, 该尾矿经氧化焙烧后, SO_x 释放^[17], 并利用碱溶液得以吸收, 最终形成硫酸钠溶液, 含硫废水由此产生。本文以椰壳活性炭为对象, 采用静态吸附, 通过改变吸附时间、温度、pH值、炭使用量等条件, 测定CSCC吸附处理含硫废水的效果, 得到最优吸附条件及CSCC对含硫废水的吸附动力学模型。本研究旨在为CSCC处理含硫废水的实际应用提供一定的参考依据。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

试验用试剂: CSCC(平顶山市绿之源活性炭有限公司)、硫酸钠(西珑化工有限公司)、邻菲罗啉(泰州市长涪化学有限公司)、硫酸亚铁铵(泰州市长涪化学有限公司)、氢氧化钠(上海化学试剂供应经销站)、三氯化铁(上海化学试剂供应经销站)、亚甲基蓝(西珑化工有限公司)、磷酸二氢钾(西珑化工有限公司)、重铬酸钾(西珑化工有限公司)、浓硫酸(98%), 所有试

收稿日期: 2020-12-03

基金项目: 西南科技大学2017年龙山学术人才科研支持团队项目(17LZXT11)

作者简介: 罗冰(1987-), 女, 四川苍溪人, 副教授, 博士研究生, 主要从事固废资源化与能源化利用研究, E-mail: 510120206@qq.com。

通信作者: 彭同江, 男, 博士, 教授, 研究方向为矿物材料, E-mail: tjpeng@swust.edu.cn。

剂均为分析纯。

试验用仪器:电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司)、循环水多用真空泵(上海科恒实业发展有限公司)、电子调温万用电炉(天津天泰仪器有限公司)、调温电热套(塞斯玻璃仪器有限公司)、pH 计(仪电科学仪器有限公司)、智能型数控超声波清洗机(上海煜南仪器有限公司)、数显恒温多头磁力搅拌器(金坛区西城新瑞仪器)、可见分光光度计(上海菁华科学仪器有限公司)。

1.2 CSCC 去除杂质

将颗粒状 CSCC(约 2.80 mm ~ 3.35 mm)研磨,分别过 30、60、100、160、200 目筛,备用。先分 3 次加入 500 mL 蒸馏水,在超声清洗器中震荡 0.5 h 除去灰尘;后分 3 次加入浓度为 2 mol/L 的氢氧化钠,搅拌均匀,置于加热器上高温煮沸 1.5 h,再用蒸馏水水清洗 3 遍直至 CSCC 粉末呈中性,烘干,装袋备用。

1.3 SO₄²⁻ 溶液的配制及其浓度测定

用硫酸钠和蒸馏水制备 SO₄²⁻ 储备液,浓度约为 0.005 mol/L。再用蒸馏水稀释储备液得到不同浓度的系列 SO₄²⁻ 使用液。用对氨基 - N,N - 二乙基苯胺硫酸盐溶液分光光度法测定使用液中的 SO₄²⁻ 浓度并得到 SO₄²⁻ 浓度的标准曲线。

1.4 CSCC 静态吸附试验

取 20 mL 废水加入定量的吸附剂,用硫酸调节 pH,设置不同的吸附时间,在磁力搅拌器上搅拌 1 h 后过滤,取 1 mL 滤液于 50 mL 比色管中,用去离子水稀释至刻度线,在比色管内加入 1 mL 显色剂,摇晃均匀,置于干燥阴暗处 20 min 后测其吸光度,得到 SO₄²⁻ 浓度。为保证试验结果的可靠性,所有试验设置 1 个空白和 3 个平行试验,3 个平行试验结果的平均值作为最终值。

在吸附平衡时,CSCC 对 SO₄²⁻ 的吸附效率 y :

$$y = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中, C_0 和 C_t 分别为 SO₄²⁻ 使用液初始质量浓度和吸附平衡时的质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 CSCC 的性质

CSCC 的电镜扫描结果如图 1 所示。其表面有疏松的管状孔结构,且凹凸不平,有片状隆起,凸显了较大的比表面积和粗糙度,利于 CSCC 的吸附。CSCC 在

蒸馏水中浸泡 3 h 后,溶液 pH 为 8.04,CEC 为 26.34 cmol · kg⁻¹,比表面积为 28.13 m² · g⁻¹,平均孔径为 50.82 nm。

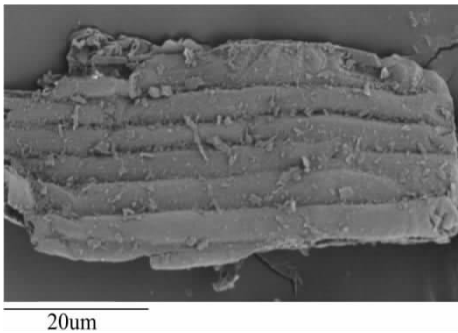


图 1 椰壳活性炭的电镜扫描图
Fig. 1 SEM images of CSCC

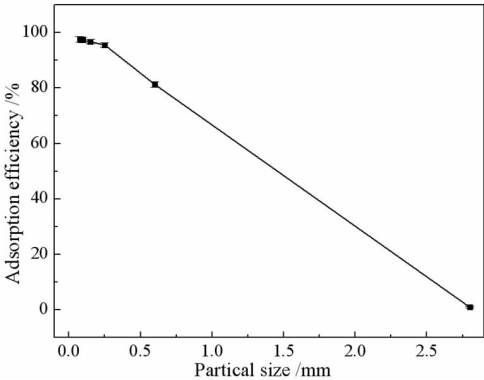


图 2 粒径大小对吸附效率的影响
Fig. 2 Effects of particle size on adsorption efficiency

2.2 CSCC 粒径对吸附效率的影响

从图 2 可以看出,在活性炭用量为 1 g、吸附时间为 1 h 时,随着活性炭颗粒的减小,活性炭吸附效率越高,活性炭颗粒从 2.87 增加到 0.535 mm 时吸附效率明显增高,从 0.56% 增加到 80.03%;在 0.535 mm 到 0.14 mm 之间吸附效率变化上升明显开始变慢,0.221 mm 和 0.14 mm 时,吸附效率分别为 95.5% 和 98.69%;在 0.14 mm 到 0.074 mm 之间的变化很平缓,0.074 mm 目时,吸附效率为 99.62%,这可能是由于活性炭质量不变,颗粒变小时活性炭可供利用的表面积增大,从而吸附更多的 SO₄²⁻ [18]。但颗粒更小的活性炭进行过滤时活性炭极易残留,不易固液分离,因此,选用 0.535 mm 的 CSCC 备用。

2.3 活性炭用量对吸附效率的影响

由图 3 可以得出,选用 0.535 mm 的活性炭颗粒,在吸附时间为 1 h 的条件下,活性炭的吸附效率随活性炭用量的增加而逐渐增大。吸附效率在活性炭用量

从 0.1 ~ 1.5 g 时明显增高,由 31.2% 增大到 96.13% ;在 1.5 到 2.5 g 时的吸附效率变化很平缓,由 96.13% 增大到 100%。活性炭用量增加后,导致表面积同时增多^[19],可以吸附更多的 SO_4^{2-} 。

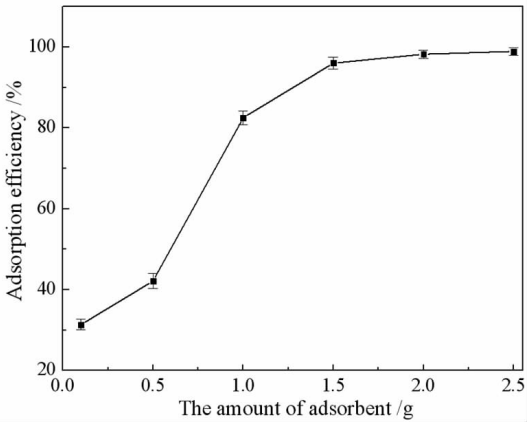


图3 活性炭用量对吸附效率的影响
Fig. 3 Effects of activated carbon dosage on adsorption efficiency

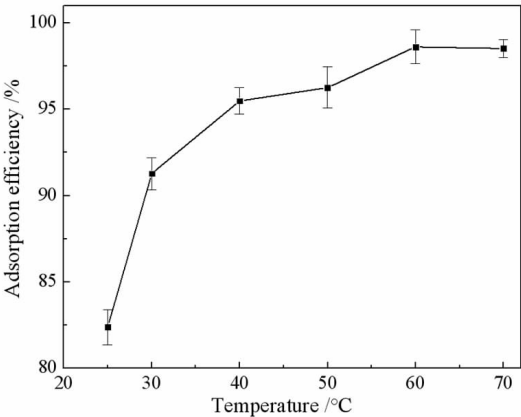


图4 温度对吸附效率的影响
Fig. 4 Effects of temperature on adsorption efficiency

2.4 温度对吸附效率的影响

由图4可以得出,温度从常温到 40 ℃ 时,吸附效率上升较快,在由常温下的 81.21% 增加至 40 ℃ 时的 95.33%,温度为 40 ℃ 到 70 ℃ 时,吸附效率上升速度变缓,由 98.51% 缓慢上升至 99.61%,温度升高,活性炭分子运动加快^[20],有利于活性炭吸附 SO_4^{2-} 。

2.5 时间对吸附效率的影响

从图5可以看出,随着吸附时间的增加,活性炭吸附效率增大。在 30 min ~ 90 min 过程中,吸附效率增长较快,由 66.41% 上升为 98.82%,而在 90 min ~ 180 min 内,吸附效率变化幅度很小,由 98.82% 缓慢增大至 99.74%。

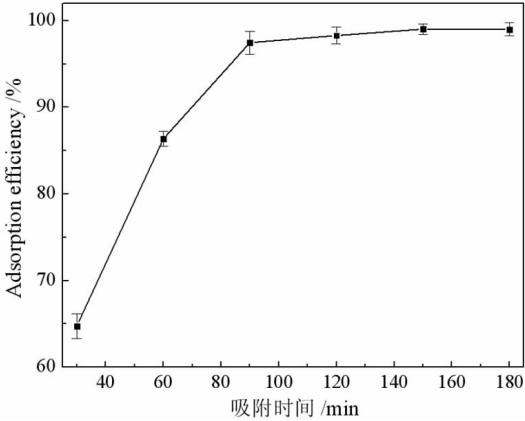


图5 时间对吸附效率的影响
Fig. 5 Effects of adsorption time on adsorption efficiency

2.6 pH 值对吸附效率的影响

由图6可以看出,随着 pH 值的增加,活性炭的吸附效果下降,pH 值 7 ~ 10 时吸附效率下降较快,由 97.33% 下降为 82.35%,pH 值 10 ~ 12 时吸附效率处于一个范围波动,pH 值为 11 时吸附效率为 83.02%,pH 值为 12 时吸附效率为 82.05%,这可能是由于随着 pH 值增大,溶液中的氢氧根离子越多,氢氧根离子与硫酸根离子之间存在着竞争吸附关系,从而影响了吸附效果,使得吸附率降低^[21]。当 pH 值过低时易产生硫化氢气体,因此未设计 pH 小于 7 的试验。

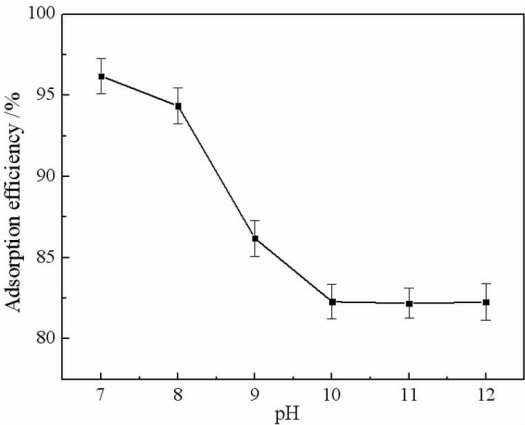


图6 pH 对吸附效率的影响
Fig. 6 Effects of pH on adsorption efficiency

2.7 吸附动力学

2.7.1 吸附量随时间的变化

温度为常温的试验条件下,设置了 CSCC 吸附量随时间变化的试验,结果如图7所示。在 30 min ~ 90 min 内,吸附剂用量增长较快,90 min ~ 180 min 内,吸附剂用量增长缓慢,且逐渐趋于平衡。

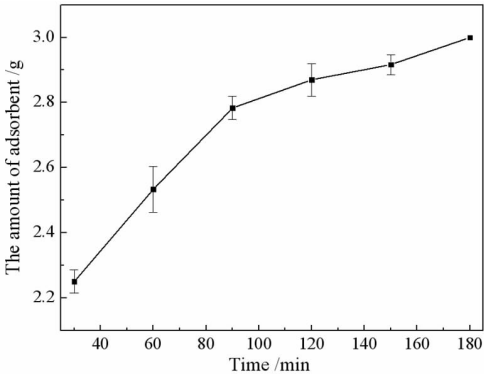


图 7 活性炭吸附量和吸附时间的关系
Fig. 7 Relationship between adsorption amount and adsorption time

2.7.2 吸附动力学分析

CSCC 吸附 SO_4^{2-} 采用准一级动力学和准二级动力学模型进行拟合。

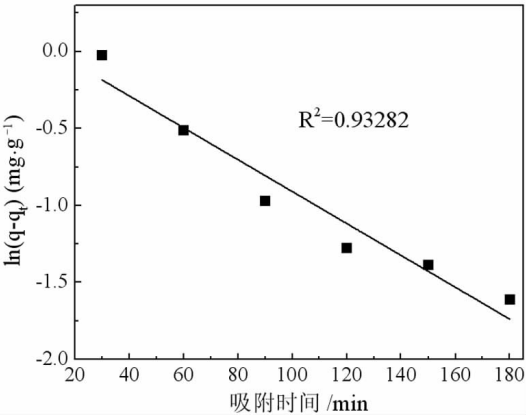


图 8 CSCC 吸附 SO_4^{2-} 准一级动力学拟合图
Fig. 8 The first order dynamic fitting diagram of SO_4^{2-} adsorbed by coconut shell activated carbon

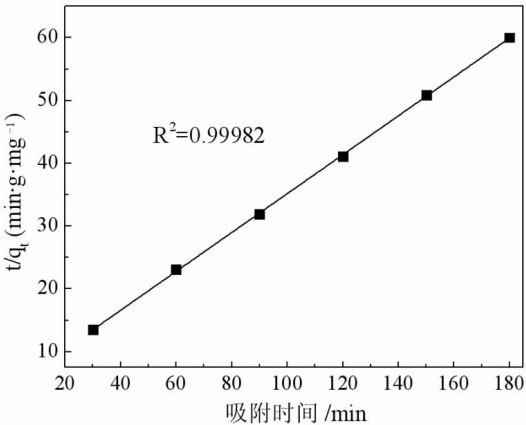


图 9 CSCC 吸附 SO_4^{2-} 准二级动力学拟合图
Fig. 9 The second order dynamic fitting diagram of SO_4^{2-} adsorbed by coconut shell activated carbon

准一级动力学方程式,反应速率与一种反应物浓度呈线性关系^[22, 23],如下式:

$$\ln (q-q_t)=\ln q-k_1 t \tag{2}$$

准二级动力学方程式,反应速率与两种反应物浓度呈线性关系^[24],如下式:

$$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{k_2 q^2}+\frac{1}{q} t \tag{3}$$

式中: q :吸附平衡时吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_t : t 时刻的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); t :吸附时间(min); k_1 :准一级吸附速率常数(min^{-1}); k_2 :准二级吸附速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。

在 CSCC 对 SO_4^{2-} 吸附动力学方面,CSCC 的准二级吸附动力学的吸附相关系数要高于 CSCC 的准一级吸附动力学,CSCC 的准一级吸附动力学方程与 CSCC 吸附 SO_4^{2-} 溶液的拟合度较差,CSCC 对 SO_4^{2-} 溶液的吸附大致符合准二级吸附动力学方程。

3 结论

本文利用 CSCC 物理吸附性能,对废水中的 SO_4^{2-} 进行吸附,由于具有很多的细小孔隙,且有巨大的表面积,极易吸附废水中的 SO_4^{2-} ,从而降低废水中的 SO_4^{2-} 含量。得出以下结论:

- (1)在最佳吸附条件 pH 为 7、温度 70 ℃、吸附时间 3 h 后,吸附效率较好,吸附效率达到 96.19%。
- (2)CSCC 粒径过小,不利于后续过滤分离,需要保持在 25.4 mm 左右。
- (3)常温下,CSCC 对 SO_4^{2-} 的吸附方程符合准二级吸附动力学方程。

参考文献:

[1] 吴楠,王三反,穆永信,等.含硫废水处理技术的研究及应用[J].广东化工,2013(8):100-101.

[2] SEKAR M, SAKTHI V, Rengaraj S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. [J]. Journal of colloid and interface science, 2004, 279(2): 307-313.

[3] 田太福,关晓彤,杨旭鹏.负压抽提法处理含油废水的试验研究[J].辽宁化工,2008,37(9):602-604.

[4] 郭二亮,崔雯瑶,吴迪,等. $\text{MnO}_2/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的制备及催化空气氧化处理制革含硫废水[J].中国皮革,2019,48(2):36-42.

[5] 董新玉,郑海华,万凯.物化法处理含硫废水的研究进展[J].江西化工,2019(5):101-103.

[6] 孔令瑞.含硫废水的处理方法研究[J].中国食品,2018(22):152-153.

[7] 李玉红.含硫污水处理技术研究[J].化工管理,2019(16):45-45.

[8] GAO J, WANG T, SHU Q, et al. An Adsorption Kinetic Model for Sulfur Dioxide Adsorption by ZL50 Activated Carbon[J]. Chinese journal of chemical engineering, 2010, 18(2): 223-230.

[9] LIU H, LI W, MA X, et al. Absorbing Low-Concentration Mercaptan

- with Active Carbon Doped by Copper[J]. Chinese journal of inorganic chemistry, 2016, 32(6): 1026 – 1032.
- [10] 吴素强, 刘永, 何鹏. 椰壳活性炭对水溶液中铈(VI)的吸附研究[J]. 安徽农学通报, 2019, 25(7): 126 – 129.
- [11] 戴一民, 黄璧成. 生物质基多孔炭吸附模拟含硫废水[J]. 明胶科学与技术, 2016, 36(2): 92 – 99.
- [12] AHMAD K S. Adsorption removal of endosulfan through Saccharum officinarum derived activated carbon from selected soils[J]. Journal of central southuniversity, 2019, 26(1): 146 – 157.
- [13] 刘玉德. 椰壳活性炭负载金属氧化物的制备及用于处理染料废水的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2012.
- [14] 谭增强, 牛国平, 陈晓文, 等. 椰壳碳基吸附剂的脱汞特性[J]. 环境工程学报, 2015, 9(12): 5992 – 5996.
- [15] 李成龙, 熊泽. 煤质活性炭与椰壳活性炭对漂白废水的吸附性能研究[J]. 化学与生物工程, 2019, 36(2): 51 – 54.
- [16] 邓志华, 刘佩琪, 邓清, 等. 椰壳活性炭对水中重金属离子的吸附研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(3): 273 – 276.
- [17] LUO, B, PENG, T. J, SUN, H. J, et al. Innovative methodology for sulfur release from copper tailings by the oxidation roasting process[J]. J CHEM – NY, 2020, 2020: 1 – 11.
- [18] 高继贤, 王铁峰, 王金福. SO_2 体积分数对 ZL50 活性炭吸附脱硫行为的影响和动力学分析[J]. 环境科学, 2010, 31(5): 1152 – 1159.
- [19] 张建宇, 钟金魁, 赵保卫, 等. 棉花秸秆生物炭对水中硫酸根离子的吸附特性[J]. 环境化学, 2017, 36(11): 2488 – 2497.
- [20] WANG Z, SHI M, LI J, et al. Influence of moderate pre – oxidation treatment on the physical, chemical and phosphate adsorption properties of iron – containing activated carbon[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(3): 519 – 528.
- [21] SILVA A M, LIMA R M F, LEAO V A. Mine water treatment with limestone for sulfate removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 221 – 222: 45 – 55.
- [22] CHANG T, JIE F, Robert K P. Adsorption dynamics of polymeric nanoparticles at an air – water interface with addition of surfactants [J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2020, 575: 416 – 424.
- [23] RYU, S. Y, RHIM, J. W, Lee, W. J, . Relationship between Moisture Barrier Properties and Sorption Characteristics of Edible Composite Films[J]. Food Science & Biotechnology, 2005, 14(1): 68 – 72.
- [24] MASZKOWSKA J, WAGIL M, MIODUSZEWSKA K, et al. Thermodynamic studies for adsorption of ionizable pharmaceuticals onto soil [J]. Chemosphere, 2014, 111: 568 – 574.

Research on Adsorption Property of Coconut Shell Activated Carbon to Wastewater Containing Sulfur

LUO Bing^{1,2}, PENG Tongjiang¹, SUN Hongjuan¹, TIAN Man², YIN Zihao²

1. Key Laboratory of Ministry of Education for Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China
2. City College, outhwest University of Science and Technology, Mianyang 21000, Sichuan, China

Abstract: CSCC is used to statically adsorb the sulfur – containing wastewater formed by the collection of SO_x released by the oxidation and roasting of copper tailings. The adsorption treatment performance of CSCC on SO₄²⁻ was studied, and the adsorption efficiency of SO₄²⁻ was calculated. The optimal usage, temperature, adsorption time and optimal pH value of CSCC were discussed. Results showed that the adsorption efficiency can reach 96.19% with the activated carbon optimal amount of 2.5 g, the optimal adsorption temperature of 70 °C, the optimal adsorption time of 3 h, and the optimal pH of 7. This research provides a certain technical reference and basis for the practical application and research of the sulfur – containing wastewater treatment by CSCC. It also has certain reference significance for the harmless treatment and discharge of sulfur – containing wastewater.

Key words: coconut shell activated carbon; adsorption; copper ore tailings; sulfur – containing wastewater

引用格式:罗冰,彭同江,孙红娟,田曼,尹自豪. 椰壳活性炭对含硫废水的吸附特性研究[J]. 矿产保护与利用,2021,41(1):20–25.
Luo B, Peng TJ, Sun HJ, Tian M, and Yin ZH. Research on adsorption property of coconut shell activated carbon to wastewater containing sulfur[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(1): 20–25.